

JP-A-63-305,127

Partial English translation

Application No: 63-120819

Filing date: May 19, 1988

Priority: May 21, 1987, DE P 37 17060.0

Publication date: Dec. 13, 1988

Applicant: BAYER

Title: POLYETHER POLYCARBONATEDIOL AND METHODS OF PRODUCING
AND EMPLOYING SAME

Scope of Claim for Patent

(1) A polyetherpolycarbonate having a terminal hydroxyl group, containing, as an ether group, a hexamethylene group, and having a molecular weight of 500 to 12,000, the ratio of the ether to the carbonate group being 5:1 to 1:5.

(2) A method of producing the polyetherpolycarbonate having a terminal hydroxyl group, comprising:

(a) preparing a polyether having a molecular weight of 150 to 500, by ethersfying 50 to 100 molar% of 1,6-hexanediol and 0 to 50 molar% of a second diol selected from 1,7-heptanediol, 1,8-octanediol and 1,9-nonanediol; and

(b) preparing a polyether polycarbonate having a molecular weight of 500 to 12,000 and provided with a terminal hydroxyl group, by reacting the polyether prepared in step (a) with a compound selected from diaryl carbonates, dialkyl carbonates, dioxolanone, hexanediol bischlorocarbonate ester, phosgene and urea.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-305127

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)12月13日
 C 08 G 63/62 NPT A-6904-4J
 // C 08 G 18/44 NPU B-6904-4J
 NDW 7602-4J 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全24頁)

⑮ 発明の名称 ポリエーテルポリカーボネートジオールおよびその製造方法並びに使用方法

⑯ 特 願 昭63-120819

⑰ 出 願 昭63(1988)5月19日

優先権主張 ⑱ 1987年5月21日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P 37 17 060.0

㉑ 発 明 者 クラウス・ケーニヒ ドイツ連邦共和国デー5068 オデンタール、ツム・ハーネンベルク 40

㉒ 発 明 者 ジェームズ・ミカエル・バーンズ ドイツ連邦共和国デー5632 ヴエルメルスカーヒエン、ベックハウゼン 60

㉓ 出 願 人 バイエル・アクチエン・ゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国レーヴァークーゼン・バイエルヴェルク(番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂

明 細 書

1. 発明の名称 ポリエーテルポリカーボネートジオールおよびその製造方法並びに使用方法

2. 特許請求の範囲

(1) エーテル基としてヘキサメチレン基を含む、500~12000の分子量を有する、末端にヒドロキシル基をもつポリエーテルポリカーボネートであつて、エーテル基対炭酸基の比が5:1~1:5である、前記ポリエーテルポリカーボネート。

(2) (a) 1,6-ヘキサンジオール50~100モル%および1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオールおよび1,9-ノナンジオールから選ばれた第二のジオール0~50モル%をエーテル化することによつて、150~500の分子量を有するポリエーテルを製造し、ついで

(b) (a)において製造されたポリエーテルを、炭酸ジアリール、炭酸ジアルキル、ジオキソラノン、ヘキサンジオールビスクロル炭酸エステル、ホスゲンおよび尿素から選ばれた化合物と

反応させて、500~12000の分子量を有する、末端にヒドロキシル基をもつポリエーテルポリカーボネートを生成させることからなる、

特許請求の範囲第(1)項記載の末端にヒドロキシル基をもつポリエーテルポリカーボネートの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は1,6-ヘキサンジオールを基とした新しいポリエーテルポリカーボネート並びにその製造方法および使用法に関するものである。

〔発明の背景〕

脂肪族ポリカーボネートジオールは長い間知られてきた。それらのジオールは炭酸ジアリール(西ドイツ特許出願公開明細書第1,915,908号)、炭酸ジアルキル(同第2,555,805号)、ジオキソラノン類(dioxolanones)(同第2,523,352号)、ホスゲン(同1,595,446号)、ビスクロル炭酸エステル(西ドイツ特許第857,948号明細)または尿素(ペー・バル、ハー・フィelman(P. Ball,

H. Fullmann) および ベー・ハイツ (W. Heitz), アングヴァンテ・ヘミー (Angew. Chem.) 92 (1980, 第9号, 第742頁, 第743頁) との反応により、非ビシナルジオールから製造される。文献に記載されたジオールのうち、専らあるいは大部分、6-ヘキサジオールを基とするもののみが、従来真の工業上の重要性を獲得してきた。かくして公知方法により、ヘキサジオールポリカーボネートから高品質のポリウレタンエラストマーおよび塗料組成物が製造される。加水分解に対する優れた抵抗性によつて、ヘキサジオールポリカーボネートは長い使用期間を有する物品の製造に特に適したものとなる。このようなポリウレタンの加水分解抵抗性はジオール成分としてアジピン酸ポリエステルを基としたポリウレタンの加水分解抵抗性よりも遙かに優れていることが知られている。純粋なヘキサジオールポリカーボネート(分子量500~4000)は45~55℃の軟化点(分子量により決定)を有するワックスである。軟質セグメントが結晶化しやすい結果、それに対

応するポリウレタンは低温で硬化してその柔軟性を失う傾向がある。この重大な不都合を排除するために、外から持ち込まれる成分を混入することによつて軟化点を低下させたヘキサジオールポリカーボネートが開発された。この目的に適している比較的連鎖の長いジオールは技術的に入手できないので、その代りにアジピン酸(ドイツ特許出願公告明細書第1,964,998号)、カプロラクトン(同第1,770,245号)またはジ-, トリ- およびテトラエチレングリコール(同第2,221,751号)が使用された。容易に加水分解するエステル基または親水性のエーテルセグメントによつてポリウレタンの加水分解安定性の減少が生じた。

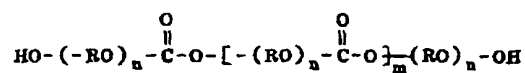
ヘキサジオールポリカーボネートのもう一つの不都合は、特にポリウレタンの製造をイソシアネートプレポリマーを経由する二段階法によつて遂行しようとするときに或種の加工上の困難を招く比較的高い固有粘度(例えば、2000の分子量について、60℃における約5000 mPa·s)である。

高品質ポリウレタン(PU)は加水分解の影響にさらされるばかりでなく、微生物の攻撃にもさらされる用途において次第に使用が増大しつつあり、これは、例えば印刷工場または織物工場におけるローラ、ケーブル外装、機械構造におけるスプリング要素および制振材、日除け、陸屋根およびガーデンファニチャーの塗装およびレジャー織物における弾性繊維に当てはまる。これらの分野において、脂肪族ポリカーボネートを基としたポリウレタンは脂肪族ポリエステルを基とするポリウレタンの感受性と同様な感受性を示す。

ポリエーテルを基としたポリウレタンが微生物による分解に対して著しく耐えることが知られている。前述の用途について意図され、かつ実際に使用される唯一の材料であるテトラヒドロフランの重合体はその代りに別の不都合を伴う。例えば、特にポリウレタンの所望の特性スペクトルが2000以上の平均分子量を有する軟質セグメントの使用を必要とするときに、前記重合体の結晶化度は低温でポリウレタンを硬化しやすくする。ポリエー

テルを基としたポリウレタンの水および有機溶剤中の耐膨潤性はそれの引裂抵抗のように並にすぎない。

米国特許第4,463,191号明細書には、下記的一般式に相当するポリエーテルポリカーボネートおよびそれらの製造方法並びに使用法が記載されており、



式中 R は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ を表わし、

n は 7~45 を表わし、そして

m は 0~18 を表わす。

より具体的に言えば、これらのポリエーテルポリカーボネートジオールは500~3000(好ましくは650~2900)の平均分子量を有するポリテトラメチレネエーテルグリコールを炭酸ジアルキル、環状カーボネートまたはホスゲンと縮合させることによつて製造される。ポリエーテルカーボネートの828~51,920という平均分子量の範囲は一般式から導かれる。エーテル基対炭酸

基の比の最小値は1/2:1であり、一方その最大値は4/3:1である。エーテル基を炭酸基で僅かに入れ代えるだけで上記の生成物が生ずる。したがって、純粋なポリテトラメチレンエーテルグリコールに関してポリエーテルカーボネートの特性スペクトルの僅かな変化だけが生ずる。

同じことが米国特許第4,476,293号に開示されている生成物にも当てはまり、そこではポリエーテルカーボネートジオールを製造するためのポリカーボネートに対する出発原料として、テトラヒドロフランの共ポリエーテルジオールと、環内に2個または3個の炭素原子を含む別の環状アルケンオキシド(エポキシドおよびオキサタン、分子量600~3000)とが融合する。しかしながら、経験によると親水性のエーテルセグメントおよび/または側方置換基はポリウレタン生成物の性能特性にかなりの悪影響を及ぼすことがわかつたので、上記のような生成物は高品質ポリウレタンの製造に適していない。

1,6-ヘキサジオールを基とした、末端にヒ

(米国特許第2,492,955号)。

ヘキサジオールポリエーテルは60℃よりも高い軟化点を有する結晶性の物質であり、それから製造されたポリウレタンは劣つた低温挙動(劣つた低温可撓性、膠膜結晶性)を示す。既に述べた理由から、それらのポリウレタンはこれまでに技術上の重要性を獲得しなかつた。

【発明の要約】

本発明の目的は、従来技術によるポリカーボネートの不都合を伴わずに改良された物理的性質を有する高品質ポリウレタンの製造において有用な、末端にヒドロキシル基を有する新しいポリエーテルポリカーボネートを提供することである。

本発明の目的はまた、末端にヒドロキシル基を有する新しいポリエーテルポリカーボネートの製造方法およびそれらのポリカーボネートの使用方法を提供することである。

これらの目的並びに当業者にとって明らかなその他の目的は、ヘキサジオールの短鎖エーテル化生成物を適当な炭酸エステルと反応させて、連鎖

ドロキシル基を有するポリエーテルも長い間知られてきた。それらのポリエーテルは、例えば、トリエンスルホン酸(米国特許第2,492,955号)あるいはベンゼン-またはナフタレンジスルホン酸(ドイツ特許出願公告明細書第1,570,540号)のような酸性触媒を使用するヘキサジオールの直接エーテル化によつて製造できる。

150~200℃の温度で起こる縮合反応は副反応と変色を伴う。所望の平均分子量が大きくなるほど、これらの副反応および変色の程度は益々大きくなる。ポリウレタン化学において典型的であり、かつ必要である1000~2000という分子量を得るには比較的高い温度における長い反応時間を必要とする。副生物のオキサパン(oxapane)、ヘキサジエンおよびヘキサノールは縮合の水とともに留出する結果、収率はかなり低下する(米国特許第2,492,955号)。生成物はまたOH基の代りに末端の二重結合も含むことができる。これらの末端二重結合は、望ましくないことに、ポリウレタンの合成における連鎖停止剤として作用する

が比較的長いポリエーテル-ポリカーボネートジオールを生成させることによつて達成される。ついでこれらのジオールは公知の方法で反応させてポリウレタンを製造することができる。

【発明の構成および発明の具体的な説明】

本発明は、ヘキサメチレン基および随意にそれとヘキサメチレン基の50モル%までのペンタメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基またはデカメチレン基(好ましくはヘキサメチレン基のみ)がエーテル基および炭酸(カルボネート)基によつて統計的に、交互にまたは塊状に付いている、OH価の測定によつて決定された500~12000(好ましくは700~6000)の分子量を有する、末端にヒドロキシル基をもつポリエーテルポリカーボネートに関するものである。エーテル基対炭酸基の比は5:1~1:5、好ましくは3:1~1:3である。

本発明はまた新しいポリエーテルポリカーボネートの製造方法に関するものである。第一の反応段階においては、1,6-ヘキサジオールおよび、

随意に、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、好ましくは、1,6-ヘキサンジオールのみを公知の方法でエーテル化するか、あるいはこれらに対応する α,Ω -ジオール、 α,Ω -ハロゲンアルコールおよび α,Ω -ジハロゲンアルカンの混合物に塩基を作用させることによつて150~500(好ましくは180~400)の分子量を有するポリエーテルジオールが製造される。第二の反応段階においては、随意に、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオールまたは1,10-デカンジオールと一緒にしたポリエーテルジオール、好ましくはポリエーテルジオールのみ、および随意に、1,6-ヘキサンジオールと混合した形のポリエーテルジオールを、公知の方法で炭酸ジアリール、炭酸ジアルキル、ジオキソラノン、ヘキサジオールビスクロール炭酸エステル、ホスゲンまたは尿素(好ましくは炭酸ジフェニル)と反応させて500~12000(好ましくは700~

有化合物を包含している。

好適なポリエーテルジオールの具体的な例は、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、6-クロールヘキサノール、6-ブロムヘキサノール、1,6-ジクロールヘキサン、1,6-ジブロムヘキサンを包含しており、1,6-ヘキサンジオール単独が好ましい。

ジオールをエーテル化するのに適した触媒は硫酸、フタンスルホン酸、ペルフルオロフタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、スルホン酸基を含む酸性イオン交換体および酸性アルミナを包含している。好ましい触媒は0.1~2重量%、好ましくは0.2~1重量%の量で使用されるナフタレン-1,5-ジスルホン酸である。

随意に第一の反応段階のポリエーテルとともに、第二の反応段階において使用できるポリオールは、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール

6000)の分子量を有するポリエーテルポリカーボネートを生成させる。これらの2つの反応段階における(ヘキサメチレン基以外の)脂肪族基は合計して高々50モル%を構成することができる。

本発明はまた、随意に不活性溶剤中または水性乳化液中で通例の助剤および添加剤を使用するワンショット法または二段階法により、少なくとも2個のヒドロキシ基を含む比較的分子量の大きい化合物、随意にその他の低分子量ジオールおよびポリオール、低分子量の連鎖延長剤および、随意に発泡剤をジイソシアネートおよび/またはポリイソシアネートと反応させることによつて、随意に発泡したポリウレタンプラスチックを製造する方法に関するものである。比較的分子量の大きいヒドロキシ化合物の少なくとも50重量%は本発明のポリエーテルポリカーボネートでなければならない。

本発明のポリエーテルポリカーボネートジオールを製造する際に使用できる出発原料はポリエーテルジオール、触媒、ポリオールおよび炭酸基含

ル、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、エチレンオキシドおよび1,2-プロピレンオキシドのオリゴマー、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコールおよびテトラプロピレングリコールを包含している。少量のトリメチロールエタンとプロパン並びにペンタエリスリトールも分枝鎖を形成させるために使用できる。これらのポリオールのいずれも使用しないか、あるいは1,6-ヘキサンジオールのみを使用するのが好ましい。

第一の反応段階のポリエーテルと反応させるために使用できる化合物は炭酸ジフェニル、炭酸ジトリル、炭酸ジキシリルおよび炭酸ジナフチルのような炭酸ジアリール；炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジブチル、炭酸ジアミルおよび炭酸ジシクロヘキシルのような炭酸ジアルキル；炭酸エチレンおよび炭酸プロピレンのようなジオキソラノン；1,6-ヘキサンジオールビスクロール炭酸

エステル；ホスゲンおよび尿素を包含しており、炭酸ジフェニルが好ましく使用される。

本発明のポリエーテルポリカーボネートは一般に次のようにして製造できる。

前述の α,ω -ジオールのうちの1種と随意に混合した形のヘキサンジオールを触媒、好ましくはナフタレン-1,5-ジスルホン酸とともに150〜200℃に加熱する。使用した温度および触媒の量に応じて、所望の分子量(150〜490)に相応する水の量を3〜16時間で留出させる。縮合は常圧で遂行することができ、この場合共沸蒸留により、あるいは真空中(50〜200ミリバール)で水を除去するために溶融物上に真空を通すか、あるいは溶融物中に不活性ガス(N_2 または CO_2)を導入し、かつ/あるいは共留剤を使用する。縮合時間と縮合温度に応じて、オキセパン(ヘキサメチレンオキシド)が、縮合の水およびもし存在するならば使用した共留剤とともに、使用したヘキサンジオールの2〜6モル%の量で、副生物として留出する。

エーテルを真空中で蒸発させた後に、スルホン酸の不溶性固形塩を通過によつて除去する。

0.5個から測定された150〜500(好ましくは180〜400)の分子量を有する淡黄色の液体または低融点ワックスが得られる。ポリエーテルは蒸留または分別抽出(fractional extraction)によつて、随意に1,6-ヘキサンジオール、 α,ω -ジヒドロキシ-ジヘキシルエーテルおよび高級オリゴマーに分離することができる。

残りの未反応のヘキサンジオールを留出させることによつて、ポリエーテルの分子量を所望の高い値に調整することもできる。

ついで第二の反応段階において蒸留によりフェニールを除去しながら、120〜220℃の温度(好ましくは130〜200℃の温度)および2.00〜1ミリバールの圧力の下でポリエーテルを炭酸ジフェニルと縮合させる。随意に前記の予備処理のうちの一つを施した後、かつ/あるいはヘキサンジオールおよび/または随意にその他のポリオールと混合した後、第一段階から得られ

共沸蒸留によつて水を除去したときに、副生物の最低レベルばかりでなく、ポリエーテルに関する最善の明度が得られる。共留剤としては、例えばトルエン、キシリレン、ガソリン留分、シクロヘキサジオールおよびクロルベンゼンを使用することができる。オキセパンが存在すると、それがヘキサンジオールからさらに生成するのが幾分抑えられるので、オキセパン自体が特に適している。共留剤の使用量は、反応混合物が反応温度において沸騰状態に保たれるような量に合わせる。ポリエーテルの品質および収率に関する限り、長い反応時間にわたり低温で反応を進めるのが好ましい(例えば170℃/16時間)。

所望の縮合度(これは留出した水の量から決定することができる)に達した後、反応混合物を100℃よりも低い温度まで冷却し、ついで濃度下で5〜10重量%の水とともに1〜3時間沸騰させて、生成したスルホン酸エステル基を加水分解させる。その後酸性触媒をアルカリ水溶液またはアンモニアで中和する。水、溶剤および凝状エ

たポリエーテルを上記の目的のために使用することができ、次の式にしたがつて所望の分子量が導かれるように、明確に定められたカーボネート形成化合物の不足量が使用され、

$$MW(\text{ポリカーボネート}) = n \times MW(\text{ジオール}) + (n-1) \times 26$$

ここで n は使用されたジオールのモル数であり、そして $(n-1)$ は使用されたカーボネート形成化合物のモル数である。26はカルボキシル基の分子量から2を減じた数である。

第二の反応段階における反応は塩基または遷移金属化合物によつて触媒作用を与えることができる。

得られたポリエーテルポリカーボネートは比較的粘度の低い液体または低融点のワックスである。ポリオール成分として1,6-ヘキサンジオールのみを使用したときには、生成したポリエーテルポリカーボネートの軟化点は炭酸基対エーテル基の比によつて左右される。この比がほぼ1.25:1である場合、最低融点は(分子量にしたがつて)18〜22℃に達する。これらの生成物は室温で

液体であつて取扱いが一層容易であり、本発明の好ましいポリエーテルポリカーボネートである。

本発明のポリエーテルポリカーボネートは処理して、好ましい特性を特徴とするポリウレタンプラスチックを形成させることができる。比較的低い粘度（特にポリエーテルポリカーボネートがポリイソシアネートプレポリマーに加工された場合）に起因するポリエーテルポリカーボネートの好ましい加工特性のほか、そのポリエーテルポリカーボネートは極めて満足な弾性、引張強さ、引裂抵抗および破断点伸びを有するポリウレタンを生じ、また低温における優れた可撓性と非常に低いガラス転移温度を有するポリウレタンを生成する。このようなポリウレタンはまた、30℃を越える軟化点を有するポリエーテルポリカーボネートを使用するときにも得られる。本発明のポリエーテルポリカーボネートジオールから製造されたポリウレタンは加水分解およびバクテリアによる分解に対して大きな抵抗を示す。

ポリウレタンプラスチックを製造するために、

好ましくは二価アルコールおよび随意に、三価アルコールと、多塩基性カルボン酸、好ましくは二塩基性カルボン酸との反応生成物を包含している。ポリエステルを製造するために、遊離のポリカルボン酸を使用する代りに、対応するポリカルボン酸無水物または低級アルコールの対応するポリカルボン酸エステルあるいはこれらの混合物を使用することもできる。ポリカルボン酸は脂肪族、脂環式、芳香族および／または複素環式であり得、そして随意に置換されていても（例えばハロゲン原子により）、かつ／または不飽和でもよい。

カルボン酸およびそれらの誘導体の例は、こはく酸、アジピン酸、スベリン酸、アセライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、トリメリト酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラクロルフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、無水グルタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、不飽和脂肪酸単量体（例えばオレイン酸）と随意に混合した形の不飽和脂肪酸二

本発明のポリエーテルポリカーボネートに加えて使用できる化合物は、少なくとも2個のイソシアネート反応性の水素原子を含み、かつ一般に400～10,000の分子量を有する比較的分子量の大きいヒドロキシル化合物を包含している。アミノ基、チオール基またはカルボキシル基を含む化合物に加えて、上記のような化合物は好ましくは、ヒドロキシル基を含む化合物、特に2～8個のヒドロキシル基を含む化合物、就中500～8000（好ましくは700～6000）の分子量を有するこのような化合物である。これらの化合物の具体的な例は、均質ポリウレタンおよび発泡ポリウレタンの製造に有用であることが知られている型の、少なくとも2個、一般に2～8個、好ましくは2～4個のヒドロキシル基を含むポリエステル、ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリアセタール、ポリカーボネートおよびポリエステルアミドを包含している。

本発明にしたがつて使用するのに適したヒドロキシル基含有ポリエステルは、多価アルコール、

量体および三量体、テレフタル酸ジメチルエステルおよびテレフタル酸-ビス-グリコールエステルを包含している。好適な多価アルコールはエチレングリコール、1,2-および1,3-プロピレングリコール、1,4-および2,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビス-ヒドロキシメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、キニトール、マンニトールおよびソルビトール、ホルミトール、メチルグリコシド、並びにジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール並びにより高級のポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール並びにより高級のポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール並びにより高級のポリブチレングリコールを包含している。ポリエステルは末端カルボキシル基を含む

ことができる。ラク톤のポリエステル(例えばε-カプロラクトン)またはヒドロキシカルボン酸(例えばω-ヒドロキシカプロン酸)のポリエステルも使用できる。

本発明を実施に当つて使用するのに適した、少なくとも2個、一般に2~8個、好ましくは2~3個のヒドロキシ基を含むポリエーテルも知られている。これらのポリエーテルは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、ステレンオキシドまたはエピクロルヒドリンのようなエポキシドをそれ自体(例えばBF₃のようなルイス触媒の存在下で)重合させるか、あるいはこれらのエポキシド(好ましくはエチレンオキシドおよびプロピレンオキシド、随意に混合物の形で、あるいは順次連続的に)を、水、アルコール、アンモニアまたはアミンのような反応性の水素原子を含む起動成分とともに付加することによつて得ることができる。好適な起動成分の例はエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、

ステールまたはポリチオエーテルエステルアミドの混合物となり得る。

好適なポリアセタールはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、4,4'-ジオキシエトキシジフェニルジメチルメタン、ヘキサンジオールのようなグリコールとホルムアルデヒドから得られる化合物を包含している。本発明にしたがつて使用するのに適したポリアセタールはトリオキサンのような環状アセタールを重合することによつても得られる(ドイツ特許出願公開明細書第1,694/28号)。

ヒドロキシ基を含む好適なポリカーボネートは公知であつて、ジオール(例えば1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオールおよび/または1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールまたはチオグリコール)を炭酸ジアリール(例えば炭酸ジフェニル)またはホスゲンと反応させることによつて得られる(ドイツ特許出願公告明細 第1,694,080号; 第1,915,908号および

トリメチロールプロパン、グリセロール、ソルビトール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルプロパン、アエリン、エタノールアミンおよびエチレンジアミンを包含している。例えばドイツ特許出願公告明細書第1,176,358号および第1,064,938号に記載されている型のサブカロースポリエーテルおよびホルミトールまたはホルモースから出発したポリエーテル(ドイツ特許出願公開明細書第2,639,083号および第2,737,951号)も使用できる。多くの場合、第一級OH基を優勢的に(ポリエーテル中に存在するすべてのOH基を基にして90重量%まで)含むポリエーテルを使用するのが好ましい。OH基を含むポリブタジエンも本発明にしたがつて使用するのに適している。

好適なポリチオエーテルのうち、チオジグリコール自体および/またはこのチオジグリコールと他のグリコール、ジカルボン酸、ホルムアルデヒド、アミノカルボン酸またはアミノアルコールとの縮合生成物が好ましい。共成分によつて、縮合生成物はポリチオエーテル、ポリチオエーテルエ

び第2,221,751号; ドイツ特許出願公開明細 第2,605,024号)。

好適なポリエステルアミドおよびポリアミドは、多塩基性の飽和または不飽和カルボン酸あるいはそれらの無水物と、多価の飽和または不飽和のジアミノアルコール、ジアミン、ポリアミンおよびそれらの混合物とから得られる。大部分が直鎖状の縮合物を包含している。

既にウレタン基または尿素基を含み、かつ随意に天然ポリオール(例えばひまし油)または炭水化合物(例えば澱粉)によつて変性されているポリヒドロキシ化合物も使用できる。アルキレンオキシドと、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂または尿素-ホルムアルデヒド樹脂との付加生成物も本発明にしたがつて使用することができる。

上記のポリヒドロキシ化合物をポリイソシアネート重付加プロセスにおいて使用する前に、それらの化合物を様々な方法で変性することができる。例えば、ドイツ特許出願公開明細 第2,210,839号(米国特許第3,849,515号)および

第2,544,955号によれば、種々のポリヒドロキシル化合物の混合物（例えばポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオール）を強酸の存在下でエーテル化することにより縮合して、エーテル架橋を通して結合している種々のセグメントからなる比較的分子量の大きいポリオールを生成させることができる。ドイツ特許出願公開明細書第2,559,372号によれば、ポリヒドロキシル化合物にアミド基を導入することもできる。ドイツ特許出願公開明細書第2,620,487号には、多官能性のシアン酸エステルとの反応によつて形成されたトリアジン基を含むポリヒドロキシル化合物が開示されている。ポリオールと当量未満のジイソシアナトカルボジイミドとの反応と、それにつづくカルボジイミド基とアミン、アミド、ホスファイトまたはカルボン酸との反応によつて、グアニジン基、ホスホノホルムアミジン基またはアシル尿素基を含むポリヒドロキシル化合物が生ずる（ドイツ特許出願公開明細書第2,714,289号；第2,714,292号および第2,714,293号）。場合によ

形または溶解した形で比較的分子量の大きい重付加物および重縮合物または重合体を含むポリヒドロキシル化合物を使用することもできる。このようなポリヒドロキシル化合物は、ヒドロキシル基を含む前述の化合物中、その場で重付加反応（例えばポリイソシアネートとアミノ官能性化合物との反応）および重縮合反応（例えばホルムアルデヒドとフェノールおよび／またはアミンとの反応）を遂行することによつて得ることができ、このような方法は、例えばドイツ特許出願公告明細書第1,168,075号および第1,260,142号およびドイツ特許出願公開明細書第2,324,134号；第2,423,984号；第2,512,385号；第2,513,815号；第2,550,796号；第2,550,797号；第2,550,833号；第2,550,862号；第2,633,293号および第2,639,254号に記載されている。しかしながら、米国特許第3,869,413号またはドイツ特許出願公開明細書第2,550,860号にしたがつて、重合体の水性分散体をポリヒドロキシル化合物と混合し、ついでその混合物から水を除去することもできる。

り、ドイツ特許出願公開明細書第2,019,432号および第2,619,840号および米国特許第3,808,250号；第3,975,428号および第4,016,143号に記載されているように、比較的分子量の大きいポリヒドロキシル化合物をイサト酸との反応によつて完全に、あるいは部分的に、対応するアントラニル酸エステルに転化するのが特に有利である。このようにして末端に芳香族アミノ基をもつ比較的分子量の大きい化合物を得ることができる。

ドイツ特許出願公開明細書第2,546,536号および米国特許第3,865,791号によれば、ヒドロキシル基を含むエナミン、アルドイミンまたはケチミンとNCOプレポリマーとを反応させ、ついでその反応生成物を加水分解することによつて、末端アミノ基を含む比較的分子量の大きい化合物が得られる。末端アミノ基またはヒドラジド基を含む比較的分子量の大きい化合物を製造するその他の方法はドイツ特許出願公開明細書第1,694,52号（米国特許第3,625,871号）に記載されている。

本発明を実施するに当つては、微細に分散した

ポリエーテル（米国特許第3,383,351号；第3,304,273号；第3,523,093号および第3,110,695号；ドイツ特許出願公告明細書第1,152,536号）またはポリカーボネートポリオール（ドイツ特許第1,769,795号；米国特許第3,637,909号）の存在下でステレンおよびアクリロニトリルを重合させることによつて得られる型のビニル重合体によつて改質されたポリヒドロキシル化合物も本発明方法において使用するのに通している。ビニルホスホン酸エステルおよび、随意に（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミドまたはO官能性の（メタ）アクリル酸エステルでグラフト重合することにより、ドイツ特許出願公開明細書第2,442,101号；第2,644,922号および第2,646,141号にしたがつて改質されたポリエーテルポリオールを使用することによつて、特に優れた耐燃性を有するプラスチックが得られる。不飽和カルボン酸および、随意にその他のオレフィン状不飽和単量体でラジカルグラフト重合することによつてカルボキシ基が導入されたポリヒドロキシル化

物(ドイツ特許出願公開明細書第27/429/号; 第2739620号および第2654746号)は鉱物性充填材と組み合わせて特に有利に使用することができる。

ポリイソシアネート-重付加プロセスにおける出発成分として前述の湿の改質されたポリヒドロキシル化合物を使用した場合には、著しく改善された機械的性質を有するポリウレタンプラスチックが生成する。

本発明にしたがつて使用される前述の化合物の代表的な例は、例えばサンダーズ・フリッシュ (Saunders - Frisch) 著、インターサイエンスパブリシャーズ (Interscience Publishers)、ニューヨーク/ロンドン発行、ハイポリマーズ (High Polymers)、第XV巻、「ポリウレタンズ、ケミストリー アンド テクノロジー (Polyurethanes, Chemistry and Technology)」, 第1巻, 1962, 第32頁~第42頁および第44頁~第54頁および第II巻, 1964, 第5頁~第6頁および第198頁~第199頁、およびプラス

キシル基および/またはアミノ基を含んでいる。これらの化合物は一般に2~8個、好ましくは2~4個のイソシアネート反応性の水素原子を含んでいる。少なくとも2個のイソシアネート反応性の水素原子を含み、かつ32~400の分子量を有する種々の化合物の混合物を使用することができる。

このような化合物の具体的な例はエチレングリコール、1,2-および1,3-プロピレングリコール、1,4-および2,3-ブタレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビス-ヒドロキシメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ジブロムブタンジオール(米特許第3723392号)、グリセロール、トリメタロールプロパン、ペンタエリスリトール、キシトール、マンニトールおよびソルビトール、ひまし油、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、400までの分子量を有するより高級

チック便覧 (Kunststoff-Handbuch)、第4巻、フィーベツヒ・ホヒトレン (Vieweg-Hochtlen)、カルル・ハンザー・フエルラーク (Carl Hanser-Verlag)、ムニッヒ (Munich)、1966の例えば、第45頁~第71頁に記載されている。少なくとも2個のイソシアネート反応性の水素原子を含み、かつ400~10,000の分子量を有する前述の化合物の混合物(例えば、ポリエーテルとポリエステルとの混合物)も勿論使用することができる。

場合により、低融点ポリヒドロキシル化合物と高融点ポリヒドロキシル化合物とを互に混合するのが特に有利である(ドイツ特許出願公開明細書第2706297号)。少なくとも2個のイソシアネート反応性の水素原子を含み、かつ32~400の分子量を有する陸地の低分子量連鎖延長剤化合物も本発明によるポリウレタンの製造において使用することができる。連鎖延長剤または増粘剤として役立つこれらの化合物はヒドロキシ基および/またはアミノ基および/またはチオール基および/またはカルボキシ基、好ましくはヒドロ

キシレングリコール、ジプロピレングリコール、400までの分子量を有するより高級なポリプロピレングリコール、ジブタレングリコール、400までの分子量を有するより高級なポリブタレングリコール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシメチルヒドロキノリン、ジエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミンおよび3-アミノプロパノールを包含している。

本発明の目的に適したその他の低分子量ポリオールは、ヒドロキシアルデヒドとヒドロキノンとの混合物(「ホルモーヌ (formose)」)または触媒としての金属化合物および共触媒としてのエンジオールを形成できる化合物の存在下のホルムアルデヒド水和物の自動縮合において形成される、上記混合物から還元によつて得られる多価アルコール(「ホルミトール (formitol)」)である(ドイツ特許出願公開明細書 第2639084号; 第2714084号; 第2714104号; 第2721186号; 第2738154号および第2714512号)。改 正

れた耐熱性を有するプラスチックを得るため、これらのホルモースはアミノプラスト形成剤および/またはホスファイトと組み合わせて有利に使用される(ドイツ特許出願公開明細書第2,738,513号および第2,738,532号)。低分子量の多価アルコールに溶かしたポリイソシアネート重付加生成物の溶液、特にイオン基を含むポリウレタン尿素の溶液および/またはポリヒドラゾジカーボンアミドの溶液も本発明によるポリオール成分として使用できる。(ドイツ特許出願公開明細書第2,638,759号)。

好適な脂肪族ジアミンはエチレンジアミン、1,4-テトラメチレンジアミン、1,11-ウンデカメチレンジアミン、1,12-ドデカメチレンジアミンおよびそれらの混合物、1-アミノ-3,3,5-トリメチル-5-アミノメチルシクロヘキサノール(「イソホロンジアミン」)、2,4-および2,6-ヘキサヒドロトリレンジアミンおよびそれらの混合物、ペルヒドロ-2,4-および4,4'-ジアミノジフェニルメタン、p-キシリレンジアミン、ビス-(3

分的にアルドイミン基またはケチミン基で封鎖することができる(米国特許第3,734,894号;ドイツ特許出願公開明細書第2,637,115号)。

適当な芳香族ジアミンの例はビス-アントラニル酸エステル(ドイツ特許出願公開明細書第2,040,644号および第2,160,590号);3,5-および2,4-ジアミノ安息香酸エステル(同第2,025,900号);ドイツ特許出願公開明細書第1,803,635号(米国特許第3,681,290号および第3,736,350号)、第2,040,650号および第2,160,589号に記載されたエステル基を含むジアミン;エーテル基を含むジアミン(ドイツ特許出願公開明細書第1,770,525号および第1,809,172号(米国特許第3,654,364号および第3,736,295号));5位が随意に置換されている2-ハロゲン-1,3-フェニレンジアミン(ドイツ特許出願公開明細書第2,001,772号;第2,025,896号および第2,065,869号);3,3'-ジクロル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン;トリレンジアミン;4,4'-ジアミノジフェニルメタン;4,4'-ジアミノジフェニル

-アミノプロピル)-メチルアミン、ジアミノベリヒドロアントラセン(ドイツ特許出願公開明細書第2,638,731号)および脂環式トリアミン(同第2,614,244号)を包含している。ヒドラジンおよび置換されたヒドラジン、例えばメチルヒドラジン、N,N'-ジメチルヒドラジンおよびそれらの同族体;酸ジヒドラジド、例えばカルボジヒドラジド、磷酸ジヒドラジド、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、p-メチルアジピン酸、セバシン酸、ヒドロアクリル酸およびテレフタル酸のジヒドラジド;p-セミカルバジドプロピオン酸ヒドラジド(ドイツ特許出願公開明細書第1,770,591号)のようなセミカルバジドアルキレンヒドラジド;2-セミカルバジドエチルカルバジン酸エステル(同第1,918,504号)のようなセミカルバジドアルキレンカルバジン酸エステルおよび炭酸p-アミノエチルセミカルバジド(同第1,902,931号)のようなアミノセミカルバジド化合物を使用することもできる。それらの反応性を制御するために、アミノ基を完全に、あるいは部

スルフィド(同第2,404,976号);ジアミノジフェニルチオエーテル(同第2,509,404号);アルキルチオ基によつて置換された芳香族ジアミン(同第2,638,760号);ジアミノベンゼンホスホン酸エステル(同第2,459,491号);スルホン酸基またはカルボン酸基を含む芳香族ジアミン(同第2,720,166号)およびドイツ特許出願公開明細書第2,635,400号に記載された高融点ジアミンを包含している。脂肪族-芳香族ジアミンの例はドイツ特許出願公開明細書第2,734,574号によるアミノアルキルチオアニリンである。

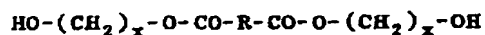
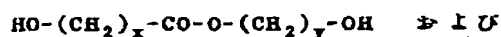
その他の好適な連鎖延長剤は1-メルカプト-3-アミノプロパン、随意に置換されたアミノ酸、例えばグリシン、アラニン、バリン、セリンおよびリシンおよび随意に置換されたジカルボン酸、例えばこはく酸、アジピン酸、フタル酸、4-ヒドロキシフタル酸および4-アミノフタル酸を包含している。

さらに、ポリウレタンを基として、0.01~10重量%の割合のイソシアネート一官能性の化合物

を所謂連鎖停止剤として使用できる。

このような一官能性化合物はブチルアミンおよびジブチルアミン、オクチルアミン、ステアシルアミン、N-メチルステアシルアミン、ピロリジン、ピペリジンおよびシクロヘキシルアミンのようなモノアミンおよびブタノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、種々のアミルアルコール、シクロヘキサノールおよびエチレングリコールモノエチルエーテルのようなモノアルコールを包含している。

本発明にしたがつて使用するのに適した、400までの分子量を有するその他のポリオールは次の一般式に該当するエステルジオールを包含しており、

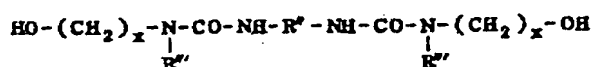


式中

Rは1〜10個（好ましくは2〜6個）の炭素原子を含むアルキレン基または6〜10個の炭素原子を含むシクロアルキレン基またはアリーレン基

（ β -ヒドロキシブチルウレタン）を包含している。

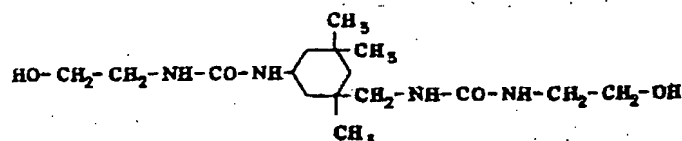
下記の一般式に該当するジオールウレタンも連鎖停止剤として有用であり、



式中

R'は2〜15個（好ましくは2〜9個）の炭素原子を含むアルキレン基あるいは6〜15個の炭素原子を含むシクロアルキレン基またはアリーレン基を表わし、

R''は水素またはメチル基を表わし、そしてxは2または3の数を表わす。これらのジオールウレタンの具体的な例は4,4'-ジフェニルメタン-ビス-(β -ヒドロキシエチル炭素)および下記の式で表わされる化合物を包含している。

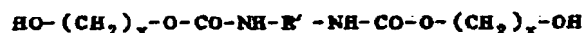


を表わし、

xは2〜6の数を表わし、そして

yは3〜5の数を表わす。

このようなジオールの具体的な例は β -ヒドロキシブチル- α -ヒドロキシカプロン酸エステル、 ω -ヒドロキシルヘキシル- α -ヒドロキシ酪酸エステル、アジピン酸ビス-(β -ヒドロキシエチル)-エステルおよびテレフタル酸ビス-(β -ヒドロキシエチル)-エステルを包含している。下記の一般式に該当するジオールウレタンも使用することができ、



式中

R'は2〜15個（好ましくは2〜6個）の炭素原子を含むアルキレン基あるいは6〜15個の炭素原子を含むシクロアルキレン基またはアリーレン基を表わし、そしてxは2〜6の整数を表わす。

これらのジオールの具体的な例は1,6-ヘキサメチレン-ビス-(β -ヒドロキシエチルウレタン)および4,4'-ジフェニルメタン-ビス-(β -ヒ

ドロキシブチルウレタン)を包含している。或目的に拠つては、スルホン酸基および/またはホスホン酸基を含むポリオール（西ドイツ 特出願公開明細書第27/9372号）、好ましくはビスアルファイトと1,4-ブタンジオールとの付加物またはそのアルコキシ化生成物を使用するのが有利である。

本発明のポリウレタンを製造するのに有用なジオシシアネートおよび/またはポリジオシシアネートは、例えばベー・ゾーフケン（W. Stofken）著、ユスタス・リービッヒス・アナーレン・ケミー（Justus Liebig's Annalen der Chemie）、562、第75頁〜第136頁に記載された型の脂肪族、脂環式、アラルキアタイプ、芳香族および複素環式ポリジオシシアネートを包含している。このようなジオシシアネートは下記の式に該当するジオシシアネートを包含しており、



式中

nは2〜4、好ましくは2を表わし、そして

Qは4〜18個（好ましくは6〜10個）の炭素

原子を含む脂肪族炭化水素基、4～/5個（好ましくは5～/0個）の炭素原子を含む脂環式炭化水素基、6～/5個（好ましくは6～/3個）の炭素原子を含む芳香族炭化水素基、または8～/5個（好ましくは8～/3個）の炭素原子を含むアラルファテック炭化水素基を表わす。これらのイソシアネートの具体的な例はエチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカンジイソシアネート、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-および-1,4-ジイソシアネートおよびこれらの異性体の混合物、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナト-メチルシクロヘキサン（ドイツ特許出願公告明細書第1,202,785号、米国特許第3,401,190号）、2,4-および2,6-ヘキサヒドロトリレンジイソシアネートおよびこれらの異性体の混合物、ヘキサヒドロ-1,3-および/または1,4-フエニレンジイソシアネート、ペルヒドロ-2,4-および/または-4,4-

-ジフエニルメタンジイソシアネート、1,3-および1,4-フエニレンジイソシアネート、2,4-および2,6-トリレンジイソシアネートおよびこれらの異性体の混合物、ジフエニルメタン-2,4-および/または-4,4'-ジイソシアネートおよびナフチレン-1,5-ジイソシアネートを包含している。

トリフエニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート；アニリンをホルムアルデヒドと縮合し、ついでホスゲン化することによつて得られる型のポリフエニルポリメチレンポリイソシアネート（これは例えば、英国特許第874,430号および第848,667/号に記載されている）； α -および ρ -イソシアナトフエニルスルホニルイソシアネート（米国特許第3,454,606号）；例えばドイツ特許出願公告明細書第1,57,601号（米国特許第3,277,138号）に記載された型のペルクロル化アリールポリイソシアネート；ドイツ特許第1,092,007号（米国特許第3,152,162号）およびドイツ特許出願公開明細書第2,504,400号；第

2,537,685号および第2,552,250号に記載された型のカルボジイミド基を含むポリイソシアネート；ノルボルナンジイソシアネート（米国特許第3,492,330号）；英国特許第994,890号、ベルギー特許第761,626号およびオランダ特許出願公開明細書第7/025,24号に記載された型のプロファネート基を含むポリイソシアネート；米国特許第3,001,973号、ドイツ特許第1,022,789号；第1,222,067号および第1,027,394号およびドイツ特許出願公開明細書第1,929,034号および第2,004,048号に記載された型のイソシアヌレート基を含むポリイソシアネート；ベルギー特許第752,261/号または米国特許第3,394,164号および第3,644,457号に記載された型のウレタン基を含むポリイソシアネート；ドイツ特許第1,230,778号、米国特許第3,124,605号；第3,201,372号および第3,124,605号および英国特許第889,050号に記載された型のアシル化した尿素基を含むポリイソシアネート；米国特許第3,654,106号に記載された型のテロメリゼーション反応によつて製造

されたポリイソシアネート；英国特許第965,474号および第1,072,956号、米国特許第3,567,763号およびドイツ特許第1,231,688号に記載された型のエステル基を含むポリイソシアネート；上述のジイソシアネートとアセタールとの反応生成物（ドイツ特許第1,072,385号）および重合した脂肪族エステルを含むポリイソシアネート（米国特許第3,455,883号）を使用することでもできる。

また、随意に前記ポリイソシアネートの1種または2種以上中に溶かした溶液の形の、イソシアネートの商業的な生産において得られるイソシアネート基含有蒸留残渣を使用することでもできる。上述のポリイソシアネートのあらゆる混合物も使用できる。

一般に、商業的に入手し易いポリイソシアネート、例えば2,4-および2,6-トリレンジイソシアネートおよびこれらの異性体の混合物（「TDI」）、アニリンをホルムアルデヒドと縮合し、ついでホスゲン化することによつて得られる型のポリフエニルポリメチレンポリイソシアネート（「粗製

MDI」)およびカルボジイミド基、ウレタン基、アロファネート基、イソシアヌレート基、尿素基またはビウレット基を含むポリイソシアネート(「改質されたポリイソシアネート」)を使用するのが特に好ましい。2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネートと4,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとから誘導される型の改質されたポリイソシアネートが好ましく、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびトリレンジイソシアネート(80%2,4-異性体および20%2,6-異性体)が特に好ましい。

本発明を実施するに当つて有用な随意の添加剤および助剤は水および/または発泡剤として作用する易揮発性の無機または有機物質を包含している。有機発泡剤はアセトン、酢酸エチル、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチリアン、塩化ビニリデン、モノフルオロトリクロルメタン、クロロジフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン

N-エチルモルホリン、N,N,N,N-テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミンおよびその高級同族体(ドイツ特許出願公開明細書第2,624,527号および第2,624,528号)、1,4-ジアザビシクロ-(2,2,2)-オクタン、N-メチル-N-ジメチルアミノエチルピペラジン、ビス-(ジメチルアミノアルキル)-ピペラジン(ドイツ特許出願公開明細書第2,636,787号)、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジエチルベンジルアミン、ビス-(N,N-ジエチルアミノエチル)-アジペート、N,N,N,N-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N-ジメチル-β-フェニルエチルアミン、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、一環式アミジンおよび二環式アミジン(ドイツ特許出願公開明細書第1,720,633号)、ビス-(ジアルキルアミノ)-アルキルエーテル(米国特許第3,330,782号、ドイツ特許出願公告明細 第1,030,558号、ドイツ特許出願公開明細書第1,804,361号および第

のようなハロゲンで置換されたアルカンおよびブタン、ヘキサン、ヘプタン並びにジエチルエーテルを包含しており、無機発泡剤は例えば、空気、CO₂およびN₂Oである。発泡効果はまた、室温よりも高い温度で分解してガス(例えば塩素)を放出する化合物を添加することによつても得ることができ、このような化合物の例としては、アゾソカーボンアミドおよびアゾイソプロピロニトリルのようなアゾ化合物が挙げられる。発泡剤のその他の例および発泡剤の使用法に関する情報はプラスチック便覧(Kunststoff-Handbuch)、第4巻、フィーベツヒ(Vieweg)およびホヒトレン(Bochlen)著、カルル・ハンザー・フェルラーク(Carl-Hanser-Verlag)、ムニッヒ(Munich)、1966の、例えば第108頁~第109頁、第453頁~第455頁および第507頁~第510頁に見出すことができる。

第三アミンのような公知の触媒を使用することができる。好適なアミン触媒の例はトリエチルアミン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリン、

2,6/8,280号)およびドイツ特許出願公開明細書第2,523,633号および第2,732,292号によるアミド基(好ましくはホルムアミド基)を含む第三アミンを包含している。好適な触媒はまた、第二アミン(例えばジメチルアミン)からなる公知のマンニツヒ塩基、アルデヒド(好ましくはホルムアルデヒド)、ケトン(例えばアセトン、メチルエチルケトンおよびシクロヘキサノン)およびフェノール類(例えばフェノール、ノニルフエノールおよびビスフェノール)を包含している。

触媒として使用するのに適した、イソシアネート反応性の水素原子を含む第三アミンは、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、それらのアミンとアルキレンオキシド(例えばプロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシド)との反応生成物およびドイツ特許出願公開明細 第2,732,292号による第二-第三アミンを包含している。

その他の好適な触媒はドイツ特許第1,229,290号(これは米国特許第3,620,984号に相当する)に記載された型の炭素-珪素結合を含むシラ-ブミン、例えば2,2,4-トリメチル-2-シラモルホリンおよび1,3-ジエチルアミノメチルテトラメチルジシロキサンである。

その他の好適な触媒は水酸化テトラアルキルアンモニウムのような鹽基含有塩基、水酸化ナトリウムのようなアルカリ水酸化物、ナトリウムフェノレートのようなアルカリフェノレートおよびナトリウムメチレートのようなアルカリアルコールである。ヘキサヒドロトリアジンも触媒として使用できる(ドイツ特許出願公開明細書第1,769,043号)。

NCO基とツエレピチノフ活性水素原子との反応はまたラクタムおよびアザラクタムによつて大いに促進され、その場合には初めにラクタムと、酸の水素を含む化合物との間で錯体が形成される。このような錯体およびそれらの触媒作用はドイツ特許出願公開明細書第2,062,286号;第2,062,288

本発明にしたがつて使用するのに適したその他の触媒およびその作用形態に関する情報は前記のプラスチック便覧、第11巻の、例えば第96頁~第102頁に見出すことができる。

触媒は一般に、少なくとも2個のイソシアネート反応性の水素原子を含む化合物全体の量を基にして約0.001~10重量%の量で使用される。

本発明にしたがつてポリウレタンを製造するに当つては、乳化剤および整泡剤のような表面活性剤も使用できる。好適な乳化剤はひまし油スルホン酸のナトリウム塩および脂肪酸のアミン塩、例えばオレイン酸ジエチルアミンおよびステアリン酸ジエタノールアミンを包含している。ドデシルベンゼンスルホン酸およびジナフチルメタンジスルホン酸のようなスルホン酸のアルカリ塩およびアンモニウム塩、リシノール酸のような脂肪酸の塩および重合体脂肪酸の塩も表面活性剤として使用できる。

好適な整泡剤はポリエーテルシロキサン、特に水溶性の型のポリエーテルシロキサンを包含して

号;第2,117,576号(米国特許第3,758,444号);第2,129,198号;第2,330,175号および第2,330,211号に記載されている。

触媒として有機金属化合物、特に有機錫化合物を使用することもできる。ジ-*n*-オクチル錫メチルカプチド(ドイツ特許出願公告明細書第1,769,367号;米国特許第3,654,927号)のような硫黄含有化合物のほか、好ましい有機錫化合物は酢酸錫(Ⅱ)、オクタン酸錫(Ⅱ)、エチルヘキサノ酸錫(Ⅱ)およびラウリン酸錫(Ⅱ)のようなカルボン酸の錫(Ⅱ)塩および酸化ジブチル錫、二塩化ジブチル錫、二酢酸ジブチル錫、ジラウリン酸ジブチル錫、マレイン酸ジブチル錫および二酢酸ジオクチル錫のような錫(Ⅳ)化合物である。

勿論、上記の触媒はすべて混合物の形で使用することができ、この点に関しては有機金属化合物と、アミジン、アミノピリジンまたはヒドラジノピリジンとの組合せに(ドイツ特許出願公開明細書第2,434,185号;第2,601,082号および第2,603,834号)特に興味をもたれる。

これらの化合物の構造は一般に、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体がポリジメチルシロキサン残基に結合しているような構造であり、このような整泡剤は例えば米国特許第2,834,748号;第2,917,480号および第3,629,308号に記載されている。多くの場合、ドイツ特許出願公開明細書第2,558,523号によりアロファネート基を通して枝分れしているポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体が特に興味をもたれる。

反応遅延剤、例えば、塩化水素酸または有機酸ハライドのような酸として反応する物質;パラフィンおよび脂肪族アルコールおよびジメチルポリシロキサンのような公知の発泡調整剤;顔料および染料;トリス-クロルエチルホスフエート、トリクレジルホスフエートおよび磷酸アンモニウム並びにポリ磷酸アンモニウムのような公知の防炎加工剤;老化および風化の作用に対する安定剤;可塑剤;静菌性および静細菌性物質並びに硫酸バリウム、珪藻土、カーボンブラックおよび白亜のよ

りな充填材も本発明によるポリウレタンの製造において使用することができる。

本発明にしたがつて随意に使用できる表面活性剤、整泡剤、発泡調整剤、反応遅延剤、安定剤、防炎加工剤、可塑剤、染料、充填材、静電性および静細菌性物質のその他の例およびこれらの添加剤の使用法並びにそれらの個々の作用形態に関する情報は前記のプラスチック便覧、第Ⅵ巻の、例えば第103頁～第113頁に見出すことができる。

ポリウレタンプラスチックを製造するためには、反応成分を公知のワンショット法、プレポリマー法またはセミプレポリマー法によつて反応させる。多くの場合、米国特許第2,764,565号に記載されている型の機械が使用される。本発明によつても使用できるその他の処理機械の詳細は、前記のプラスチック便覧、第Ⅵ巻の、例えば第121頁～第205頁に見出すことができる。

発泡体を製造するに当つては、密閉された金型内で発泡を遂行することができ、このために反応

ドイツ特許出願公開明細書第2/21,670号および第2,307,589号に開示された型の所謂「内部離型剤」を使用することもできる。

常温硬化性の発泡体を製造できる（英国特許第1,162,517号およびドイツ特許出願公開明細書第2/33,086号）が、ブロックフォーミングまたは公知のラミネータ法によつて発泡体を製造することもできる。

本発明によつて得られるポリウレタン製品はローラのカバー、ハイドロサイクロン、パイプライニングおよび水性媒体中の摩耗防止のために使用することができる。

ついで、本発明を以下の実施例によつてさらに詳しく説明するが、本発明がこれらの実施例によつて限定されることは意図されてなく、実施例中の部および百分率は、別に明記されていない限り、すべて重量によるものである。

〔実施例〕

ポリエーテルI

調節されるスチームジャケット加熱系、カラム

混合物を金型内に導入する。好適な金型材料はアルミニウムのような金属およびエポキシ樹脂のようなプラスチックを包含している。発泡性の反応混合物は金型内で発泡して成形体を形成する。金型内の発泡（インモールドフォーミング）は成形体が緻密な表皮と発泡した芯とを有するように遂行することもできるけれども、それは成形体がその表面に発泡構造を有するような方法で遂行することができる。本発明にしたがつて、形成された発泡体が丁度金型を満たすような量の発泡性反応混合物を金型内に導入することができるが、発泡体で金型の内部を満たすのに必要である量よりも多い量の発泡性反応混合物を金型に導入することもできる。この後者の方法はオーバーチャージング（overcharging）として知られており、米国特許第3,178,490号および第3,182,044号に開示されている。

多くの場合、金型内発泡のためにシリコンオイルのような公知の「外部離型剤」が使用される。しかしながら、随意に外部離型剤と混合した形で、

および共沸分離器を備えた、V4A鋼製の攪拌器100ℓ容器の中で、1,6-ヘキサジオール70.8kg（600モル）、硫酸0.5kgおよびトルエン3.5ℓを沸点まで加熱した。溜めの温度が160℃を越えると、溜出物中で水が分離し始めた。トルエンの量を調整することによつて溜めの温度を一定に保つた。11時間の期間にわたつて6.41kg（356モル）の縮合水が得られた。90℃に冷却した後、反応混合物を5ℓの水とともに3時間攪拌した。20%の水酸化ナトリウム溶液でpH7に中和した後、130℃の温度に至るまで（1.5ミリバール）真空中ですべての揮発性成分を溜出させた。ついで加圧通過によつて硫酸ナトリウムを分離した。4244のOH価（これは2644の分子量に相当する）と、生成物1モルにつき1.969モルのエーテル基含有量を有する、室温で徐々に固化する油状の帯黄色液体が得られた。収量：62.8kg（理論量の96.8%）。

5kgの量分に、0.5ミリバールにおいて分留を施した。ヘキサジオール1.45kg（18.13%）、

ジヒドロキシジヘキシルエーテル 3.18 kg (39.8%) およびオリゴエーテル 3.37 kg が生成した。

ポリエーテル II

攪拌機、接点温度計、カラムおよび水分離器を備えた 6 l の四頸フラスコの中で、1.2 g のナフタレン-1,5-ジスルホン酸およびトルエン（これは約 20% のオキセパンを含む形でポリエーテル I の製造工程から回収された）とともに、1,6-ヘキサジオール 1770 g (15 モル) および 1,9-ノナジオール 2400 g (15 モル) を加熱した。溶剤を加えるか、または除去することによつて、混合物を 175~177℃ において 12 時間沸騰状態に保つた。分離器の中で 252 g (14 モル) の水が得られた。冷却後、フラスコの中身を 200 ml の水とともに 90℃ において 2 時間攪拌し、ついでアンモニアガスを導入することによつて中和した。130℃ / 12 ミリバールに至るまでにすべての揮発性成分を蒸発させた後、硫酸アンモニウムを逐次によつて除去した。452 の OH 値（分子量 248）を有する経質の低融点ワ

ックスが得られた。エーテル基含有量：生成物 / モルに付き 0.92 モル。

ポリエーテル III ~ VI

ポリエーテル I および II と同じ方法によつて、下記の第 1 表に示した出発生成物を 100 l の容器の中で製造した。唯一の出発原料として、1,6-ヘキサジオールを使用すると同時に、触媒としてナフタレン-1,5-ジスルホン酸（0.37 重量%）を使用した。再び溶剤のトルエンを使用した。オキセパンの割合は漸次減少するまで増大した。

生成物の収率は 96.5~98%（分子量による）であり、いずれの場合にもアンモニアを中和のために使用した。

第 1 表	ポリエーテル	エーテル化時間 (h)	温度 °C	OH 価	分子量	生成物 / モル当りのエーテル基含有量
III		2.1	180	225.8	497	3.79
IV		1.25	170	41.8	268.4	1.5
V		9.3	170	445.2	252	1.34
VI		5.5	170	594.9	188.6	0.706
VII		6	170	578.4	194	0.76
VIII		13.5	180	259.1	433	3.15

実施例 1

制御可能なスチームジャケット加熱系、充填カラム（高さ 2 m、直径 10 cm）、50℃ まで加熱されるコンデンサおよび受器を備えた、V4A 鋼製の攪拌型 100 l 容器の中で、触媒としての酸化ジブチル錫 1 g とともに、ポリエーテル I 55.524 kg (210 モル) および炭酸ジフェニル 38.52 kg (180 モル) を 15 ミリバールの圧力の下で加熱した。溜めの温度が 135℃ を越えると、フェノールが留出し始めた。ついでその温度で約 6 時間縮合を続けた。この期間内に理論量のほぼ半分のフェノールが留出した。ついでさらに 6 時間の期間にわたつて温度を徐々に 200℃ まで上昇させてから、フェノールがもはや留出しなくなるまで（そのときまでに留出したフェノールの量：32.9 kg = 97.2%）温度をその高さに（2 時間）保つた。つぎに、オイルポンプによつて圧力を 2 ミリバールまで低下させてから、200℃ においてさらに 3 時間の期間にわたつて残留フェノールを留出させて縮合反応を完了させた。

次の特性データを有する、かすかに着色した低融点ワックスが得られた。

OH 価：55.8

分子量：2011

軟化点：31℃

エーテル基対炭酸基の比：1：0.585

50℃における粘度：8440 mPa·s

実施例 2

実施例 1 で使用したような 4 l の四頸フラスコの中で、1809g (8.3 モル) のジヒドロキシジヘキシルエーテル (ポリエーテル I) を 1562g (7.3 モル) の炭酸ジフエニルと縮合させた。下記の特性データを有する殆ど無色のワックスが得られた。

OH 価：56.3

分子量：2000

軟化点：32℃

エーテル基対炭酸基の比：1：0.875

生成物の中ではエーテル基と炭酸基が交互に配列されていた。規則的な構造のため、軟化点は、

OH 価：83.5

分子量：1340

軟化点：26℃

エーテル基対炭酸基の比：1：0.87

50℃における粘度：1200 mPa·s

実施例 5～10

下記の生成物すべてを、実施例 1 と同じ方法により 10 l の容器中で製造した。分子量およびエーテル基対炭酸基の比を変化させた。ポリエーテル III～VIII および 1,6-ヘキサンジオールを混合物の形で使用した (実施例 5 を除く)。絶対量の代りに、反応剤のモル比を下記の第 2 表に示す。

上記の基が同等の比ではあるが統計的に配置されている生成物の軟化点よりも若干高かった。

実施例 3

実施例 1 で述べた手順を使用して、2684g (10 モル) のポリエーテル N および 624g (6 モル) の 1,5-ペンタンジオールを 2996g (14 モル) の炭酸ジフエニルと縮合させた。下記の特性データを有するポリエーテルポリカーボネートが得られた。

OH 価：61.2

分子量：1840

軟化点：>21℃ (ラード様)

エーテル基対炭酸基の比：1：0.93

50℃における粘度：3400 mPa·s

実施例 4

実施例 1 で述べた手順を使用して、2480g (10 モル) のポリエーテル II を 1712g (8 モル) の炭酸ジフエニルと縮合させた。下記の特性を有するポリエーテルポリカーボネートが得られた。

第 2 表

実施例	ポリエーテル (モル)						ヘキサジオール (モル)	炭酸ジフェニル (モル)	O 11 価	分子量	エーテル基 対炭酸基	軟化点	50℃における 粘度 mPa.s
	III	IV	V	VI	VII	VIII							
5	6	-	-	-	-	-	-	5	36.0	3100	1:0.22	39℃	4100
6	-	209	-	-	4.38	-	27.5	8.22	58.5	1920	1:1.27	19℃	3520
7	-	1.68	-	-	28.5	-	22.2	5.75	75.4	1490	1:1.27	18℃	1720
8	-	1.55	-	2.11	-	-	7.2	9.86	58.4	1920	1:1.27	32℃	4750
9	-	-	2.73	-	-	1.48	1.98	5.18	63.1	1780	1:0.65	34℃	1830
10	0.15	-	1.26	-	-	0.62	1.57	2.6	111.2	1010	1:0.64	31℃	600

実施例 11 ~ 13

本発明によるポリエーテル-ポリカーボネートジオールおよびナフチレン-1,5-ジイソシアネートを使用して、高い強度、耐摩耗性、加水分解安定性および、同時に優れた低温挙動を有するポリウレタンエラストマーを製造した。

実施例 11

実施例 8 で述べたジオール 9608 (0.5モル) を約 125℃ に加熱し、そして 2108 (1.00モル) のナフチレン-1,5-ジイソシアネートを添加した後に、その混合物を直ちに激しく攪拌した。2分後に、混合物を真空中で脱気した。約 15分後に発熱反応を起こして NCO プレポリマーが生成した。このプレポリマーに架橋剤としての 1,4-ブタンジオール 338 (0.733モル) を攪拌しながら加えた。110℃ に予熱された金型中に反応混合物を 1 分間で注入すると、反応混合物はその金型内で 2、3 分後に固化した。

生成したエラストマーに 110℃ で 24 時間アフターベーキングを施してから、このエラストマ

ーを室温で 7 日間保管した。

第 3 表に示される特性をそなえたエラストマーが得られた。

実施例 12

実施例 6 で述べたジオール 9608 (0.5モル) を約 125℃ に加熱し、そして 2108 (1.00モル) のナフチレン-1,5-ジイソシアネートを加えた後、混合物を直ちに強く攪拌した。2分後に混合物を真空中で脱気した。発熱反応によつて約 15分後に NCO プレポリマーが生成した。このプレポリマーの中に架橋剤としての 1,4-ブタンジオール 338 (0.733モル) を攪拌しながら混入した。110℃ に予熱された金型中に反応混合物を 1 分間で注入すると、反応混合物は金型中で 2、3 分後に固化した。

生成したエラストマーに、110℃ で 24 時間アフターベーキングを施してから、このエラストマーを室温で 7 日間保管した。

第 3 表に示される特性を有するエラストマーが得られた。

実施例 13

実施例 9 で述べたジオール 8908 (0.5 モル) を約 125℃ に加熱し、そして 1808 (0.857 モル) のナフチレン-1,5-ジイソシアネートを加えた後、直ちに混合物を強く攪拌した。2 分後に混合物を真空中で脱気した。発熱反応を起して約 15 分後に NCO プレポリマーが生成した。このプレポリマーの中に架橋剤としての 1,4-ブタンジオール 208 (0.444 モル) を攪拌しながら加えた。110℃ に予熱された金型中に反応混合物を 1 分間で注入すると、その反応混合物は金型中で 2、3 分後に固化した。

生成したエラストマーに、110℃ で 24 時間アフターベーキングを施してから、このエラストマーを室温で 7 日間保管した。

第 3 表に示される特性を有するエラストマーが得られた。

実施例 11 ~ 13 のエラストマーは著しく低いガラス転移温度、高い引裂抵抗、優れた制動値またはモジュラス値および極めて大きい加水分解安

アフターベーキングを施してから、このエラストマーを室温で 7 日間保管した。

第 3 表に示される特性を有するエラストマーが得られた。

比較例 2

アジピン酸、1,6-ヘキサジオールおよびネオペンタグリコールから製造された、平均分子量 2000 のヒドロキシル官能性ポリエステル 1000 g (0.5 モル) を約 125℃ に加熱し、そして 1808 (0.857 モル) のナフチレン-1,5-ジイソシアネートを加えた後、直ちに混合物を強く攪拌した。2 分後に混合物を真空中で脱気した。発熱反応を起して約 15 分後に NCO プレポリマーが生成した。このプレポリマー中に架橋剤としての 1,4-ブタンジオール 208 (0.444 モル) を攪拌しながら加えた。110℃ に予熱された金型中に反応混合物を 1 分間で注入すると、その反応混合物は金型内で 2、3 分後に固化した。

生成したエラストマーに、110℃ で 24 時間アフターベーキングを施してから、このエラスト

定性をそなえている。様々な薬剤中における膨潤試験 (第 4 表) は全般的に優れた耐膨潤性を示している。芳香族炭化水素中の膨潤 (トルエン, ASTM オイル II) は別として、膨潤挙動はエステルウレタン (比較例 1 および 2) のそれよりも優れているか、あるいはそれと同等である。

比較例 1

2000 の平均分子量を有するポリエチレンアジベートジオール 1000 g (0.5 モル) を約 125℃ に加熱し、そして 1808 (0.857 モル) のナフチレン-1,5-ジイソシアネートを加えた後、直ちに混合物を強く攪拌した。2 分後に混合物を真空中で脱気した。発熱反応を起して約 15 分後に NCO プレポリマーが生成した。このプレポリマー中に架橋剤としての 1,4-ブタンジオール 208 (0.444 モル) を攪拌しながら加えた。110℃ に予熱された金型中に反応混合物を 1 分間で注入すると、その反応混合物は金型内で 2、3 分後に固化した。

生成したエラストマーに、110℃ で 24 時間

マーを室温で 7 日間保管した。

第 3 表に示される特性を有するエラストマーが得られた。

第 3 表

実施例		1/1	1/2	1/3	比較例 1	比較例 2
シヨアA硬さ (DIN 53505)		92	91	94	82	79
シヨアD硬さ (DIN 53505)		36	35	37	29	—
摩耗減量 (DIN 53516)	(mm ³)	30	25	24	40	46
振動試験 (DIN 53445)						
ガラス転移温度	(℃)	-44	-49	-53	-40	-45
制動最大値	(℃)	-30	-38	-28	-25	-28
20℃におけるモジュラス	(MPa)	27	34	35	16	12
20℃における制動		0.03	0.03	0.03	0.05	0.04
110℃におけるモジュラス	(MPa)	28	33	34	18	13
110℃における制動		0.02	0.02	0.02	0.04	0.03
引裂抵抗 (Graves)/(DIN 53515)	(kN/m)	61	52	65	49	32
破壊応力 (DIN 53504)	(MPa)	45	30	43	55	36
圧縮永久歪 (70℃) (ASTM 385/B)		21	21	23	22	26
衝撃弾性 (DIN 53512)	(%)	57	57	56	53	56
80℃の水中で14日間経過した後の破壊応力 (DIN 53504)	(MPa)	38	33	31	破壊	10
80℃の水中で14日間経過した後のシヨアA硬さ (DIN 53505)		91	91	93	破壊	70

第 4 表

形剤中の膨潤 (28日間の浸漬)
直径29mmのプラグ、長さ125mm

実施例		1/1	1/2	1/3	比較例 1	比較例 2
ASTM オイル I	室温					
	重量増加 (%)	0.21	0.2	0.2	0	0
	容量増加 (%)	0	0	0.5	0	0
ASTM オイル II	室温					
	シヨアA硬さ	93	93	93	—	79
	重量増加 (%)	0.3	1.3	1.4	0.4	0.7
ASTM オイル III	室温					
	容量増加 (%)	0.4	0.3	0.3	0.4	0.5
	シヨアA硬さ	93	93	93	—	79
アセトン	室温					
	重量増加 (%)	2.2	3.6	4.3	0.4	2.2
	容量増加 (%)	1.4	2.4	4.6	0.9	3.2
トルエン	室温					
	シヨアA硬さ	93	92	93	—	79
	重量増加 (%)	4.3	4.0	3.9	6.4	7.9
H ₂ O	室温					
	容量増加 (%)	5.9	5.5	5.0	9.8	10.1
	シヨアA硬さ	83	85	85	—	60
酢酸エチル	室温					
	重量増加 (%)	7.2	7.4	7.6	3.6	9.1
	容量増加 (%)	9.1	9.2	9.4	5.3	11.5
坐臥水素ナトリウム, 10%, 80℃	室温					
	シヨアA硬さ	82	83	82	—	61
	重量増加 (%)	0	0.3	0	1.3	0.6
酢酸エチル	室温					
	容量増加 (%)	0	0	0	1.9	0.3
	シヨアA硬さ	93	93	93	—	79
坐臥水素ナトリウム, 10%, 80℃	室温					
	重量増加 (%)	5.3	5.1	5.0	5.8	8.6
	容量増加 (%)	6.5	6.3	6.0	7.7	9.9
坐臥水素ナトリウム, 10%, 80℃	室温					
	シヨアA硬さ	83	85	85	—	60
	重量増加 (%)	1.3	0.8	1.1	破壊	破壊
	容量増加 (%)	3.0	2.4	2.9	破壊	破壊
	シヨアA硬さ	91	91	91	破壊	破壊

実施例 / 4

実施例 / 1 から得たポリエーテル-ポリカーボネートジオールと4-ジフェニルエタンジイソシアネート(MDI)を使用して、高い加水分解安定性および、同時に、優れた低温並びに高温挙動を有する極めて硬いエラストマーを製造した。

プレポリマー A

実施例 / 1 に記載したポリエーテルカーボネートジオール(1000g : 0.5モル)およびMDI(610g : 2.44モル)からプレポリマーを製造した。液状のMDI(70℃)に撹拌しながらポリオール(40℃)を徐々に加えた後、引き続いて3時間撹拌した。温度は85℃を越えなかつた。ついで、得られたプレポリマーを真空中85℃において脱気した。プレポリマーは9.76%(理論値は10%)のNCO分をもっていた。

上記のプレポリマー A 1000g(NCO 23.24モル)を約100℃に加熱してから真空中で脱気した。このプレポリマーに架橋剤としての4-クロル-3,5-ジアミノ安息香酸イソブチルエステ

ル(260g)を90℃において撹拌しながら加えた。110℃に予熱された金型中に反応混合物を1分間で注入すると、その反応混合物は金型内で2、3分後に固化した。

生成したエラストマーに、110℃で24時間アフターベーキングを施してから、このエラストマーを室温で7日間保管した。第5表に示される特性を有するエラストマーが得られた。このエラストマーは著しく低いガラス転移温度、高い引裂抵抗、比較的低い摩耗量および優れた制動値とモジュラス値をそなえていた。そのエラストマーはまた非常に優れた熱安定性および耐加水分解性も示した。

第 5 表

MDI を基としたエラストマーの特性

実施例 / 4

シヨア D 硬さ	(DIN 53505)	65
シヨア A 硬さ	(DIN 53505)	96
摩 耗 量	(DIN 53516) (mm ³)	44

衝撃弾性	(DIN 53512) (%)	46
引裂抵抗	(DIN 53515) (kN/m)	136
破壊応力	(DIN 53504) (MPa)	40

70℃の水中で1週間経過した後の
破壊応力 34 MPa

振動試験 (DIN 53445)

ガラス転移温度	(℃)	-55
モジュラス -30℃	(MPa)	642
20℃	(MPa)	306
70℃	(MPa)	204
110℃	(MPa)	

70℃の水中で1週間経過した後の
シヨア A/D 硬さ 98/64

制 動	-30℃	0.06
	20℃	0.05
	70℃	0.05
	110℃	0.04

熱変形 ASTM D 648-B	(℃)	>200
0.45 MPa		

実施例 / 5 および / 6

実施例 7 および / 0 から得られたポリエーテル-ポリカーボネートジオールとトルエンジイソシアネート (TDI) を使用して、高い強度、耐摩耗性、加水分解安定性および、同時に、優れた低温挙動を有するエラストマーを製造した。

実施例 / 5

プレポリマー B

過剰の TDI (80% 2,4 TDI および 20% 2,6 TDI) との反応によつて、実施例 7 に記載したポリエーテルカーボネートジオールからプレポリマーを製造した。遊離の TDI 含有量をできるだけ低く保つために、その後プレポリマーに薄層蒸留を施した。

特性データ: NCO 分 4.30%

70℃における粘度: 2250 mPa·s

遊離 TDI 0.2%

1000g のプレポリマー B を約 100℃ に加熱してから、架橋剤としての 4-クロル-3,5-ジアミノ安息香酸イソブチルエステル (90℃)

アミノ安息香酸イソブチルエステル (90℃) / 65g と混合した。110℃ に予熱された金型中に反応混合物を 1 分間で注入すると、その反応混合物は金型内で 2、3 分後に固化した。

生成したエラストマーに、110℃ で 24 時間アフターベーキングを施してから、このエラストマーを室温で 7 日間保管した。

第 6 表に示される特性を有するエラストマーが得られた。

比較例 3 および 4

これらの比較例においては、商業的に入手できる類似の低モノマー含有ポリエステル-TDI プレポリマーを使用した。

デスモドル (Desmodur) VP PU 0/37 およびデスモドル VP PU 0/27 はモベイ (Möbay) コーポレーションから入手できて、次の特性データを有する。

PU 0/37 : NCO 分 3.4 ± 0.2%

70℃における粘度 約 2500 mPa·s

遊離 TDI 0.5% 未満

1225g と混合した。110℃ に予熱された金型中に反応混合物を 1 分間で注入すると、その反応混合物は金型内で 2、3 分後に固化した。

生成したエラストマーに、110℃ で 24 時間アフターベーキングを施してから、このエラストマーを室温で 7 日間保管した。第 6 表に示される特性を有するエラストマーが得られた。

実施例 / 6

プレポリマー C

過剰の TDI (80% 2,4 TDI および 20% 2,6 TDI) との反応によつて、実施例 / 0 に記載したポリエーテル-ポリカーボネートジオールからプレポリマーを製造した。遊離の TDI 含有量をできるだけ低く保つために、このプレポリマーに薄層蒸留を施した。

特性データ: NCO 分 6.17%

70℃における粘度: 1500 mPa·s

遊離 TDI 0.3%

1000g のプレポリマー C を約 100℃ に加熱してから、架橋剤としての 4-クロル-3,5-ジ

PU 0/27 : NCO 分 6.8 ± 0.3%

70℃における粘度 約 1500 mPa·s

遊離 TDI 0.5% 未満

NCO 分はこれらの 2 種のプレポリマーを混合することにより、必要に応じて 3.4 ~ 6.8% に調整することができる。例えば、PU 0/37 と PU 0/27 との 3 : 1 混合物は 4.7% の NCO 分を有し (これはほぼプレポリマー B に相当する)、一方 PU 0/27 と PU 0/37 との 3 : 1 混合物は約 5.8% の NCO 分を有する (これはプレポリマー C の NCO 分に相当する)。

比較例 3

4.7% の NCO を含む上記混合物 (1000g) を実施例 / 5 に記載した手順にしたがつて 4-クロル-3,5-ジアミノ安息香酸イソブチルエステル (113g) と反応させた。

比較例 4

5.8% の NCO を含む前記混合物 (1000g) を実施例 / 6 に記載した手順にしたがつて 4-クロル-3,5-ジアミノ安息香酸イソブチルエステルと反応させた。

第 6 表
TDI を基としたエラストマーの特性

実施例		15	16	比較例 3	比 例 4
シヨアA硬さ	(DIN 53505)	93	98	93	96
シヨアD硬さ	(DIN 53505)	43	55	41	54
摩耗減量	(DIN 53516) (mm ³)	28	25	46	42
振り振動試験	(DIN 53445)				
ガラス転移温度	(℃)	-48	-50	—	—
20℃におけるモジュラス	(MPa)	44	123	—	—
20℃における制動		0.11	0.10	—	—
110℃におけるモジュラス	(MPa)	32	53	—	—
110℃における制動		0.02	0.05	—	—
引 張 抵 抗	(DIN 53515) (kN/m)	54	84	57	83
圧縮永久歪(70℃) (ASTM385/B) (%)		37	42	41	53
衝 撃 弾 性	(DIN 53512) (%)	36	37	32	30
破 壊 応 力	(DIN 53504) (MPa)	47	51	65	51
70℃の水中で12週間保管した後					
破 壊 応 力	(DIN 53504) (MPa)	20	35	破 壊	破 壊
シヨアA硬さ	(DIN 53505)	91	95	破 壊	破 壊
シヨアD硬さ	(DIN 53505)	40	54	破 壊	破 壊
土による加速された腐朽試験 2か月後実施例15,16では目にみえる腐朽なし 破 壊 破 壊					
(ストレス、熱、水分の存在下における) 4か月後					

本発明はこれまで説明の目的で詳しく述べられてきたけれども、このような詳細な説明は専らその目的のためであつて、本発明が特許請求の範囲に記載された事項によつて制限されることを除き、本発明の精神と範囲を外れないで、当業者がその中で種々の変更をなし得ることは理解されるべきである。

以上、発明の詳細な説明において詳しく説明した本発明を具体的に要約すれば次のとおりである。

- (1) エーテル基としてヘキサメチレン基を含む、500～12000の分子量を有する、末端にヒドロキシル基をもつポリエーテルポリカーボネートであつて、エーテル基対炭酸基の比が5:1～1:5である、前記ポリエーテルポリカーボネート。
- (2) エーテル基のうちの50モル%以下がペンタメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基またはデカメチレン基である、前記第(1)項記載の組成物。
- (3) 存在する唯一のエーテル基がヘキサメチレン基である、前記第(1)項記載の組成物。

- (4) エーテル基対炭酸基の比が3:1～1:3である、前記第(3)項記載の組成物。
- (5) エーテル基対炭酸基の比が3:1～1:3である、前記第(2)項記載の組成物。
- (6) エーテル基対炭酸基の比が3:1～1:3である、前記第(1)項記載の組成物。
- (7)(a) 1,6-ヘキサジオール50～100モル%および1,7-ヘプタジオール、1,8-オクタジオールおよび1,9-ノナジオールから選ばれた第二のジオール0～50モル%をエーテル化することによつて、150～500の分子量を有するポリエーテルを製造し、ついで
 - (b) (a)において製造されたポリエーテルを、炭酸ジアリール、炭酸ジアルキル、ジオキサノン、ヘキサジオールビスクロル炭酸エステル、ホスゲンおよび尿素から選ばれた化合物と反応させて、500～12000の分子量を有する、末端にヒドロキシル基をもつポリエーテルポリカーボネートを生成させる
 ことからなる、前記第(1)項記載の末端にヒドロキ

シル基をもつポリエーテルポリカーボネートの製造方法。

(8) 段階(a)が、塩基を、所望のエーテル基に対応する α, Ω -ジオール、 α, Ω -ハロゲンアルコールまたは α, Ω -ジハロゲンアルカンと反応させることからなる、前記第(7)項記載の製造方法。

(9) (b)において反応させるべき材料に、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオールおよび1,10-デカンジオールから選ばれたジオールを加える、前記第(7)項記載の製造方法。

(10) (a)および(b)の間中で存在する1,6-ヘキサンジオール以外のジオールの全量が、使用されたジオール全体の量の50モル%以下である、前記第(9)項記載の製造方法。

(11) 前記第(1)項記載の組成物をジイソシアネートおよび/またはポリイソシアネートと反応させることからなる、ポリウレタンの製造方法。

(12) 前記第(1)項記載の組成物以外の、少なくとも

2個のヒドロキシル基を含む比較的分子量の大きい材料0~50重量%を反応混合物中に含有させる、前記第(1)項記載の製造方法。

(13) 連鎖延長剤、発泡剤、不溶性溶剤、触媒、表面活性剤、反応遅延剤、安定剤、防炎加工剤、可塑剤、染料、充填材、静電性並びに静細菌性物質およびこれらの組合せから選ばれた少なくとも1種の材料を反応混合物中に含有させる、前記第(1)項記載の製造方法。

代理人の氏名 川原田 一 穂